

<技術論文>

수정된 Carnahan-Starling 상태방정식을 이용한 혼합냉매의 물성 계산

김민수* · 김동섭* · 노승탁**

(1991년 8월 10일 접수)

Estimation of Thermodynamic Properties of Refrigerant Mixtures Using a Modified Carnahan-Starling Equation of State

M.S.Kim, T.S. Kim and S.T.Ro

Key Words : Equation of State(상태방정식), Thermodynamic Property(열역학적 물성)
Refrigerant Mixture(혼합냉매), Vapor-Liquid Equilibrium(기액평형)

Abstract

Thermodynamic properties of binary nonazeotropic refrigerant mixtures are estimated by using a modified Carnahan-Starling equation of state. In this study, pure component refrigerants such as R14, R23, R13, R13 B1, R22, R12, R134a, R152a, R142b, RC318, R114, R11, R123 and R113 are chosen and the thermodynamic properties of enthalpy and entropy are calculated in terms of relevant variables. The modified Carnahan-Starling equation of state is compared with the Carnahan-Starling-De Santis equation of state. Results show that the relative errors become slightly smaller with the equation of state proposed in this study. Correlations are obtained for the mixtures of which the vapor liquid equilibrium data are available to us in the literature. Those mixtures are R14/R23, R23/R12, R13/R12, R13/R11, R13B1/R22, R13B1/RC318, R12/RC138, R12/R114 and R12/R11. The binary interaction coefficients are found under the condition of minimizing the pressure deviations at the vapor liquid equilibrium state and the estimation of the vapor liquid equilibrium for the refrigerant mixtures is done. Pressure-enthalpy and temperature-entropy diagrams are plotted for the refrigerant mixtures of specific composition.

기호설명

a : 상태방정식에 관계된 계수 [$\text{kPa}(\text{m}^3/\text{kg})^2$]

a_0, a_1, a_2, a_3 : a 에 관계되는 상관식 상수

b : 상태방정식에 관계된 계수 [m^3/kg]

b_0, b_1, b_2, b_3 : b 에 관계되는 상관식 상수

C_p^g : 이상기체 상태의 정압비열 [kJ/kgK]

f : 퓨가시티 (fugacity) [kPa]

h : 엔탈피 [kJ/kg],

h_{fg} : 증발엔탈피 [kJ/kg]

k_{12} : 혼합법칙에 관계되는 상호작용계수

M : 분자량 [kg/kmol]

P : 압력 [kPa], 상의 수

q : 건도 (quality)

R : 기체상수 [kJ/kgK]

s : 엔트로피 [kJ/kgK]

s_{fg} : 증발엔트로피 [kJ/kgK]

T : 온도 [K]

ν : 비체적 [m^3/kg]

*정회원, 서울대학교 대학원 기계공학과

**정회원, 서울대학교 공과대학 기계공학과

- x_i : 혼합냉매의 전체성분비
 x : 액상의 성분비
 y : 기상의 성분비, 상태방정식에 관계된 파라미터
 Z : 압축성 인자
 β : 상태방정식에 관계된 계수
 δ : 오차
 ϵ : 상대오차
 μ : 쌍극자 모멘트(dipole moment) [Debye]

하첨자

- 1 : 혼합냉매의 성분(저온증발매체를 표시)
 2 : 혼합냉매의 성분(고온증발매체를 표시)
cal : 계산값
exp : 실험값
f : 포화액 상태
g : 포화기체 상태
i : i 성분
j : j 성분
l : 액상
m : 혼합물
o : 기준상태
ref : 기준자료
 ν : 증기상

1. 서 론

열펌프 또는 냉동 시스템에서 열을 흡수하거나 방출하기 위해서는 작동 유체가 필요하며, 이러한 작동유체로서 기존의 단일성분 냉매가 광범위하게 이용되고 있다. 에너지의 효율적인 이용을 위해서 기존의 단일 성분 냉매를 이용하는 대신에 냉매를 혼합하여 사용함으로써 열펌프 또는 냉동 시스템의 성능향상을 도모하고자하는 노력이 계속되고 있으며, 이를 위해서는 혼합냉매의 정확한 물성예측이 매우 중요하다. 특히 지구환경보존 문제가 거론되면서 에너지 이용기기의 성능을 더욱 향상시키기 위해 기존의 냉매를 대체할 수 있는 대체 냉매의 개발과 함께 이에 대한 물성에 관한 연구도 진행되고 있으며^(1~3), 기존의 냉매를 적절히 혼합한 혼합냉매의 물성 예측에 관한 연구도 진행되고 있다^(4~7). 혼합냉매는 일반적으로 2개 이상의 순수한 단일성분의 냉매를 혼합한 것을 말하며 등압하에서 액상과 기상간에 액화 또는 기화가 일어날 때 대부분이 혼합냉매는 온도가 서서히 올라가거나 내려간

다.

혼합냉매를 사용하는 열펌프 또는 냉동시스템의 성능해석을 위해서는 혼합냉매의 열역학적 물성치를 정확하게 추산하는 것이 필요하며, 이를 위해서는 정확한 실험자료를 기초로 하여 상태방정식을 이용한 물성계산을 하여야 한다. 열역학적 성질을 계산하는데 사용하는 상태방정식의 형태가 복잡할수록 혼합냉매에 적용하기가 어려운 면이 있으므로 비교적 간단한 형태의 상태방정식이 채택되어 연구에 이용되고 있다. 주로 van der Waals 형태의 상태방정식을 이용하고 있는데, Redlich-Kwong-Soave 상태방정식^(4,8), Peng-Robinson 상태방정식⁽⁹⁾이 이용되며, 후자의 경우 기상영역뿐 아니라 액상영역에 대한 물성치도 Redlich-Kwong-Soave 상태방정식보다 정확하게 계산할 수 있음을 보였다^(6,7). 한편 비교적 간단한 형태이면서 액상영역에 대한 물성을 더욱 정확하게 예측하는 Carahan-Starling-De Santis 상태 방정식을 이용하여 혼합냉매에 대한 물성을 예측한 바 있다^(5,10).

물질의 상태량들을 더욱 정확하게 예측하기 위해서 상태방정식의 조절변수(adjusting parameter)를 늘여 복잡한 형태의 상태방정식을 이용하여 물성을 예측하기도 한다. 그 중에 냉매의 물성예측에 이용된 식으로 Benedict-Webb-Rubin 상태 방정식⁽¹¹⁾, Lee-Kesler-Plöcker 상태방정식⁽¹²⁾, Martin-Hou 상태방정식⁽¹³⁾을 들 수 있다. 그러나 이러한 상태방정식들은 순수물질에 대한 열역학적 물성치를 계산하는 데에는 유용하게 이용될 수 있으나 이를 확장하여 혼합물에 대한 열역학적 물성을 계산하는 데에는 상태방정식에 포함된 계수들의 숫자가 너무 많기 때문에 적용이 곤란하다. 이를 혼합물에 적용하기 위해서는 상태방정식에 포함된 각각의 계수들에 대해서 혼합법칙을 사용해야 되는데 계수가 많아지면 각각의 계수에 대해 혼합에 관련된 관계들을 찾아내기가 어려워져 혼합법칙을 적용하는데에 따른 계수들이 그만큼 늘어나게 되므로 혼합물에 대한 물성을 예측하는 데에는 어려움이 있다.

본 연구에서는 혼합냉매의 열역학적 물성치를 정확하게 예측하기 위하여 척력과 인력항으로 된 간단한 형태의 상태방정식을 택하고 이를 이용하여 순수성분에 대한 열역학적 물성치 자료와 혼합냉매에 대한 기액평형상태 자료를 이용하여 혼합물에 대한 열역학적 물성치를 보다 더욱 정확하게 예측할 수 있는 방법에 관해 연구하고자 한다. 혼합냉

매에 대한 상태방정식과 이상기체 상태의 비열자료를 기초로 열역학적 관계식을 이용하여, 압력-엔탈피, 온도-엔트로피 관계를 공식화하며, 혼합냉매에 대한 열펌프 및 냉동사이클 해석에 필요한 자료를 제시한다.

2. 혼합냉매의 열역학적 성질 계산

혼합냉매의 열역학적 성질을 계산하는 방법은 여러가지가 있으나 주로 많이 쓰이는 방법은 상태방정식을 이용한 접근방법이다. 이 접근방법은 혼합물을 구성하는 순수물질의 열역학적 상태량들을 이용하고 상태방정식에 포함된 계수들을 적절히 조절하여 상태량들을 추정하며, 이는 순수냉매의 물성을 예측하는데 사용되었던 상태방정식과 동일한 형태의 상태방정식을 이용하되 혼합물에 대한 특성을 표시하기 위하여 혼합물을 구성하는 순수물질들의 특성과 혼합물의 특성을 연관 짓는 적절한 혼합법칙을 이용하여 상태방정식의 계수들을 혼합물에 맞게 조정된 뒤 혼합물의 물성을 추정하는 방법이다. 상태방정식을 이용하면 넓은 범위에 대한 압력-체적-온도의 관계를 잘 나타낼 수 있으며 물질의 비열자료와 연관시키면 내부 에너지, 엔탈피, Helmholtz 에너지, Gibbs 에너지 및 엔트로피와 같은 양들을 계산할 수 있다. 상태방정식을 이용하면 열역학적 일관성을 유지하면서 모든 상태들을 예측할 수 있는 장점이 있으며 실험이 불가능한 영역에서의 열역학적 상태량들을 합리적으로 예측할 수 있는 근거가 마련된다.

2.1 상태방정식의 선정

강구모델(hard sphere model)을 이용하여 분자간의 척력을 보다 이론적으로 고려하여 발전시킨 상태방정식이 있는데, De Santis et al.⁽¹⁴⁾은 Carnahan-Starling 상태방정식⁽¹⁵⁾에 인력을 나타내는 항을 추가하여 다음과 같은 상태방정식을 제시하였다.

$$P = \frac{RT}{\nu} \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{\nu(\nu+b)} \quad (1)$$

$$y = \frac{\beta}{\nu} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{b}{4} \quad (3)$$

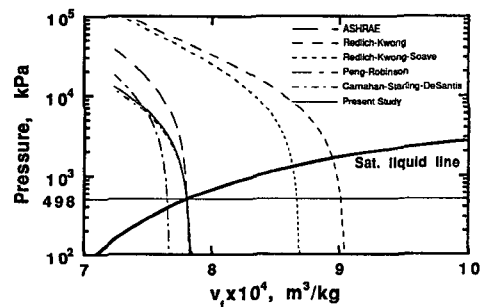
이 상태방정식은 분자간의 척력과 인력항으로 구

성된 상태방정식으로 척력항은 강구모델을 이용하여 기술한 관계식을 이용하고⁽¹⁵⁾, 인력항은 Redlich-Kwong 상태방정식에서의 인력항과 같은 꼴로 제시한 상태방정식이다. 이렇게 구성된 상태방정식은 액상에서의 물성을 비교적 정확하게 기술하며, 냉매의 물성치 계산에 많이 이용되었다^(6,10).

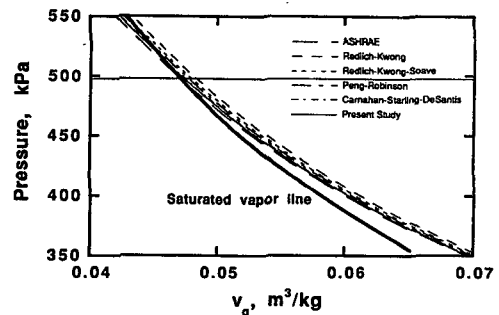
본 연구에서는 분자간의 척력과 인력항으로 구성된 van der Waals 형태의 상태방정식을 구간으로 하여 분자간의 척력을 기술하는 관계식은 Carnahan-Starling-De Santis 상태방정식과 동일한 형태를 이용하고 분자간의 인력항은 기존의 상태방정식에서 경험적으로 도입하였던 인력항을 변형하여 더욱 정확하게 압력-체적-온도의 관계를 기술할 수 있는 다음과 같은 형태의 상태방정식을 채택하였다.

$$P = \frac{RT}{\nu} \frac{1+y+y^2-y^3}{(1-y)^3} - \frac{a}{\nu^2 + b\nu - \frac{b^2}{4}} \quad (4)$$

여기서 a , b 는 온도에 의존하는 계수이고, y 는 식(2), (3)과 같이 정의된 양이다.



(a) Subcooled liquid region



(b) Superheated vapor region

Fig. 1 Isotherms of several equations of state for R22 at $T=0^\circ\text{C}$

이 상태방정식을 vand er Waals 형태의 기존의 방정식과 비교하여 포화액 및 포화증기의 비체적과 포화압력과 관계를 Fig. 1에 예시하였다. 예로서 R22에 대해서 0°C 상태에서의 압력-체적 관계를 나타내었으며, 이와 함께 ASHRAE자료⁽¹³⁾에 의한 포화액선과 포화증기선을 표시하였다. ASHRAE 자료는 계수가 28개인 복잡한 형태의 비리얼 상태 방정식을 이용한 것으로서 현재 발표된 순수 냉매의 상태 값들 중에서 비교적 정확도가 높으며, 많은 경우 비교의 대상이 된다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 Redlich-Kwong 상태방정식, Redlich-Kwong-Soave 상태방정식 등은 액상영역에서의 물질의 비체적이 상당히 크게 나타나는 반면, Peng-Robinson 상태방정식은 액상영역에서의 물질의 비체적이 전술한 상태방정식들 보다 ASHRAE 자료에 근접하나 그 값이 작게 예측되며, Carnahan-Starling-De Santis 상태방정식 및 본 연구에서 채택한 상태방정식은 ASHRAE 자료와의 편차가 거의 나지 않는 것을 알 수 있다. 기상영역에 대하여도 유사한 경향을 나타낸다. 따라서 압력-체적-온도 관계를 나타내고 있다고 말할 수 있다. 본 연구에서 채택한 상태방정식은 강구모델(hard sphere model)을 이용한 척력항과 경험적인 인력항으로 구성된 방정식으로 기존의 Carnahan-Starling-De Santis 상태방정식에서 액상

의 물성치와 기존 자료를 비교 검토하여 인력항의 분모에 한 항을 추가함으로써 동일한 압력에서의 비체적을 기존자료와 더욱 근사하게 예측할 수 있도록 수정한 것이다. 특히 상용으로 쓰이는 할로젠화 탄화수소(CFC) 계열의 냉매들은 비교적 분자가 작고 몇 가지의 냉매를 제외하고서는 거의 구형이므로 앞서 제시한 두 개의 계수 a , b 를 이용하여 단일 및 혼합냉매의 물성치를 계산할 수 있다.

2.2 단일 성분 냉매에 대한 상태방정식의 적용

앞서 선정된 상태방정식을 혼합냉매에 적용하기 위해서는 혼합냉매를 이루는 단일성분 냉매에 대한 상태방정식의 계수를 결정하여야 하며 이렇게 결정된 계수들과 혼합물의 특성을 나타내는 혼합법칙을 이용하여 혼합냉매에 대한 열역학적 성질을 계산할 수 있다. 본 연구에서 택한 순수성분냉매는 R14, R23, R13, R13 B1, R22, R12, R134a, R152a, R142b, RC318, R114, R11, R123 및 R113 등인데 이들의 물리적 성질들을 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 선정된 상태방정식에서 결정해야할 계수는 a , b 이며 이 값을 구하기 위해서는 포화상태에서 열역학적 구속조건인 포화액과 포화증기 사이의 Gibbs에너지가 동일해야 된다는 조건을 이용한다. 많은 경우 Gibbs 에너지가 동일하다는 열역

Table 1 Physical properties of pure refrigerants in this study

Refrigerant Number	Refrigerant Name	Chemical Formula	Molecular Properties			Critical Properties		
			Weight	Boiling Point(°C)	Freezing Point(°C)	Temp. (°C)	Press. (kPa)	Vol. (m ³ /kg)
R14	Tetrafluoromethane	CF ₄	88.01	-127.94	-183.89	-45.67	3743.98	0.00160
R23	Trifluoromethane	CHF ₃	70.02	-82.06	-155.00	25.61	4836.15	0.00194
R13	Chlorotrifluoromethane	CClF ₃	104.47	-81.44	-181.11	28.83	3868.10	0.00173
R13B1	Bromotrifluoromethane	CBrF ₃	148.93	-57.75	-167.78	67.00	3964.62	0.00134
R22	Chlorodifluoromethane	CHClF ₂	86.48	-40.76	-160.00	96.00	4977.50	0.00190
R12	Dichlorodifluoromethane	CCl ₂ F ₂	120.93	-29.79	-157.78	112.00	4115.63	0.00179
R134a	1, 1, 1, 2-Tetrafluoroethane	CH ₂ FCF ₃	102.00	-26.50	-101.00	101.11	4066.67	0.00195
R152a	1, 1-Difluoroethane	CHF ₂ CH ₃	66.05	-25.00	-117.00	113.50	4495.54	0.00274
R142b	1-Chloro-1, 1-difluoroethane	CH ₃ CClF ₂	100.50	-9.78	-131.11	137.11	4123.21	0.00230
RC318	Octafluorocyclobutane	C ₄ F ₈	200.04	-5.83	-41.39	115.33	2782.22	0.00161
R114	1, 2-Dichlorotetrafluoroethane	CClF ₂ CClF ₂	170.94	3.61	-93.89	145.72	3261.33	0.00172
R11	Trichlorofluoromethane	CCl ₃ F	137.38	23.82	-111.11	198.00	4409.35	0.00180
R123	1, 1-Dichloro-2, 2, 2-trifluoroethane	CHCl ₂ CF ₃	152.91	27.61	-107.15	183.79	3676.00	0.00182
R113	1, 1, 2-Trichloro-1, 2, 2-trifluoroethane	CCl ₂ FCClF ₂	187.39	47.57	-35.00	214.11	3377.86	0.00174

학적 구속조건 대신에 이에 관계된 양인 퓨가시티 (fugacity) f 를 사용한 열역학적 구속조건으로서 포화액과 포화증기의 퓨가시티가 동일하다는 조건을 이용한다.

이와 같은 조건을 만족시키면서 기존의 자료⁽¹³⁾와의 편차가 최소가 되도록 반복계산에 의해 계수 a , b 를 구할 수 있다. 본 연구에서는 다음과 같이 압력, 비체적의 상대오차의 합을 최소화하는 a , b

를 구하였다.

$$E = \left(\frac{P - P_{ref}}{P_{ref}} \right)^2 + \left(\frac{v_f - v_{f,ref}}{v_{f,ref}} \right)^2 + \left(\frac{v_g - v_{g,ref}}{v_{g,ref}} \right)^2 \quad (5)$$

여기서 P, v_f, v_g 는 각각 포화상태 압력, 포화액의 비체적, 포화기체의 비체적을 나타내며, 하첨자 ref 는 기준자료로서 택한 ASHRAE자료를 나타낸다.

Table 2 Coefficients of $a(T)$ and $b(T)$ in the equation of state

Refrigerant	a_0	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^6$	$a_3 \times 10^9$
R11	0.254357898	-0.575263804	0.704969414	-0.538887265
R12	0.240050553	-0.734087273	1.319732230	-1.345647150
R123	0.220485222	-0.348018005	-0.031546986	0.216752074
R13	0.196564728	-0.593406096	0.727244496	-0.584113287
R13B1	0.121342001	-0.354806392	0.516452881	-0.489027927
R14	0.196478529	-1.220573300	4.287636850	-7.216436810
R22	0.372348731	-1.315374510	2.765920320	-3.043355390
R23	0.414965938	-2.051874220	5.598701210	-7.056737190
R113	0.201211398	-0.446239681	0.489944107	-0.332793255
R114	0.296984448	-1.403614100	3.191130960	-2.885934280
R134a	0.217033535	0.280948319	-3.050852260	3.952555280
R142b	0.184366051	0.944904582	-4.803763750	5.295261800
R152a	0.441944030	0.345369268	-3.966513930	4.170312950
RC318	0.182244197	-0.682091088	1.240179640	-1.061662900

Refrigerant	$b_0 \times 10^3$	$b_1 \times 10^6$	$b_2 \times 10^9$	$b_3 \times 10^{12}$
R11	1.467853936	-1.853928376	1.350822688	1.995791032
R12	1.487713776	-2.638058248	3.477197188	-5.46060872
R123	1.378791612	-0.917688276	-1.324608576	0.215526528
R13	1.324285112	-1.44178208	-3.309510048	2.573504164
R13B1	1.022522276	-1.058305776	-1.832366988	1.460318348
R14	1.415380336	-5.10979932	14.49546344	-33.56162244
R22	1.616696332	-3.28930774	5.74088868	-9.00183288
R23	1.837496404	-6.60014048	16.95214928	-23.63469076
R113	1.340393992	-0.922367784	-0.986377416	0.07609448
R114	2.472576944	-10.62738532	25.25257756	-24.45473788
R134a	0.761643708	6.47390176	-29.21145768	32.14967392
R142b	1.169200864	3.82211068	-18.96730836	19.52649496
R152a	1.960307168	-1.575201568	-1.43872954	-1.166745292
RC318	1.245566804	-0.771695192	-2.854935252	1.666175456

$$cf. a(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3, \quad b(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3$$

계수 a, b 를 주어진 온도 범위에 대하여 모두 구하여 온도의 함수로 계수들을 표시하면, 순수 성분 물질에 대한 상태방정식의 계수를 모두 결정하게 된다. 특정한 온도에 대해서 구한 a, b 를 온도의 함수로 표시하기 위하여 본 연구에서는 a, b 를 각각 다음과 같은 3차식의 형태로 곡선 피팅(curve fitting)하였다.

$$a(T) = a_0 + a_1 \times T + a_2 \times T^2 + a_3 \times T^3 \quad (6)$$

$$b(T) = b_0 + b_1 \times T + b_2 \times T^2 + b_3 \times T^3 \quad (7)$$

이때의 계수는 Table 2에 나타내었다.

2.3 혼합물에 대한 혼합법칙

혼합물에 대한 상태방정식은 단일성분에 대해 적용이 가능한 상태방정식을 이용하고 상태방정식 내에 포함된 계수의 값을 적절한 혼합법칙을 이용하여 결정하는 방법을 적용하였다. 혼합물은 그 종류가 매우 많으나 본 연구에서는 특히 2성분 혼합물을 연구 대상으로 택하였다.

동일한 형태의 상태방정식을 혼합물에 대하여 적용하기 위해서는 기본적으로 혼합물의 물성도 같은 상태방정식으로 예측할 수 있다는 가정이 필요하다. 바꾸어 말하면 방정식의 형태는 변동시키지 않고 순수성분에 대하여 결정하였던 계수 a, b 를 혼합물에 대해서도 적절하게 결정함으로써 물성을 예측한다. 상태방정식을 혼합물에 적용하기 위해서는 상태방정식에 포함된 계수의 값을 결정하기 위한 혼합법칙이 필요한데 본 연구에서는 다음과 같은 혼합법칙을 이용하였다.

$$a = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} \quad (8)$$

$$b = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j b_{ij} \quad (9)$$

위에서 계수 a_{11}, a_{22} 및 b_{11}, b_{22} 는 각각의 단일성분에 대해 결정된 계수를 말하며 혼합물에 대해서는 a_{12} 및 b_{12} 로 표시되는 항이 추가되는데 이 항은 혼합물을 구성하는 두 물질 상호간의 관계를 나타낸다. 특히 이 a_{12} 는 a_{11} 과 a_{22} 의 기하학 작용계수를 도입한다. b_{12} 는 b_{11} 과 b_{22} 의 산술평균으로 표시한다.

$$a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_{11} a_{22}} \quad (10)$$

$$b_{12} = \frac{b_{11} + b_{22}}{2} \quad (11)$$

여기서 k_{12} 는 상호작용계수(binary interaction

coefficient)인데 이 값이 양수이면 기하학적 평균으로 표시된 값보다 조금 작게 a_{12} 값이 결정되는 것을 의미한다. 또한 두 물질 사이의 성질 중 극성 차이가 큰 물질을 혼합한 경우에 k_{12} 의 절대값이 증가하는 경향을 보인다. 상호작용계수 k_{12} 는 2성분 혼합물의 기액평형자료로부터 구하는데 본 연구에서 k_{12} 는 온도, 압력, 성분비에 무관한 상수로 취급하였다.

2.4 혼합물의 기액평형

혼합물의 경우에 기상과 액상이 평형을 이루는 기액평형(VLE, vapor-liquid equilibrium)상태에서 주어진 온도, 압력에 대해 기상 성분비와 액상의 성분비가 종속적으로 결정된다. 앞서 언급한 상태방정식을 혼합물에 대해 적용할 때 요구되는 혼합법칙을 잘 적용하여야만 증발개시점 및 응축개시점을 실험자료와 잘 일치하는 값으로 추정할 수 있다.

그러나 모든 혼합물에 잘 들어맞는 혼합법칙을 찾는 것은 불가능하므로 상호작용계수를 도입하여 각각의 혼합물에 대한 기액평형상태에서 온도, 압력 및 기상, 액상 성분비를 가장 잘 예측할 수 있도록 상호작용계수를 결정하고 있다. 기액평형상태에서 적용되어야하는 열역학적 구속조건들은 기상, 액상간의 열적 평형, 기계적 평형, 그리고 화학적 평형인데 화학적 평형은 평형상태에서 Gibbs에너지가 같다는 조건을 나타낸다. 혼합물에서 i 성분에 대한 퓨가시티 f_i 는 다음과 같이 표현된다.

$$RT \ln \frac{f_i}{x_i P} = \int_v^{\infty} \left[\left(\left[\frac{\partial P}{\partial n_i} \right]_{T, v, n_j} - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln Z \right] \quad (12)$$

본 연구에서 택한 상태방정식을 이용하여 위의 적분을 수행하면 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{f_i}{x_i P} = & RT \beta \frac{4v - 3\beta}{(v - \beta)^2} \\ & + RT \beta' \frac{4v^2 - 2v\beta}{(v - \beta)^3} - \frac{\alpha \beta' v}{\beta(v^2 + 4\beta v - 4\beta^2)} \\ & + \frac{\alpha' \beta - \alpha \beta'}{4\sqrt{2}\beta^2} \ln \frac{v + 2(1 - \sqrt{2})\beta}{v + 2(1 + \sqrt{2})\beta} \\ & - RT \ln \frac{Pv}{RT} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\alpha' = 2 \sum_{j=1}^2 x_j a_{ij} \quad (14)$$

$$b' = b_i \quad (15)$$

기액평형상태를 계산할 때에는 먼저 상호작용계수를 가정하고, 이때에 주어진 실험자료의 온도와 액상의 성분비에 대하여 기액평형상태에서의 포화압력과 기상의 성분비를 구한 뒤, 계산된 압력과 실험으로부터 구한 압력간의 오차 δ 를 최소로 하도록 상호작용계수의 값을 구하였다. 여기서 δ 는 다음과 같다.

$$\delta = \sum_i \left(\frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right)^2 \quad (16)$$

여기서 하첨자 exp는 실험자료를, cal은 본 연구에서 상태방정식과 혼합법칙을 이용하여 계산한 값을 나타낸다.

본 연구에서 택한 혼합냉매는 R14/R23, R23/R12, R13/R12, R13/R11, R13B1/R22, R13B1/R12, R13B1/R152a, R13B1/R114, R22/R142b, R22/RC318, R22/R114, R22/R113, R12/RC318, R12/R114, R12/R11이다.

2.5 혼합물에 대한 열역학적 물성치의 계산

혼합물에 대한 열역학적 물성치 중에서 엔탈피, 엔트로피 등의 값이 공학적인 측면에서 중요한 양이므로 이에 대한 계산을 수행하였다. 혼합냉매에 대한 엔탈피와 엔트로피는 물질의 압력-체적-온도의 관계를 나타내는 상태방정식과 물질의 비열자료로부터 계산할 수 있다. 체적과 온도를 독립변수로 하여 적분형태로 표시한 엔탈피, 엔트로피 관계식은 다음과 같다⁽¹⁶⁾.

$$h_m = h_{o,m} + \int_v^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + Pv - RT + \int_{T_0}^T C_{p,m}^\circ(T) dT \quad (17)$$

$$s_m = s_{o,m} + \int_v^\infty \left[\frac{R}{v} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dv + R \sum_i x_i \ln \frac{v}{x_i RT} + \int_{T_0}^T \frac{C_{p,m}^\circ(T)}{T} dT \quad (18)$$

여기서

$$h_{o,m} = \sum_i x_i h_{o,i} \quad (19)$$

$$s_{o,m} = \sum_i x_i s_{o,i} \quad (20)$$

$$C_{p,m}^\circ(T) = \sum_i x_i C_{p,i}^\circ(T) \quad (21)$$

로 표시되며, $h_{o,i}$, $s_{o,i}$, $C_{p,i}^\circ(T)$ 는 각각 순수성분 물질에 대한 엔탈피 기준값, 엔트로피 기준값 및

이상기체 상태의 비열을 나타낸다. 또한 T_o 는 기준상태에서의 온도를 나타내며, 이상기체 상태의 비열자료는 ASHRAE 자료를 이용하였다.

본 연구에서는 단일성분 냉매에 대하여 0°C에서 포화액체의 엔탈피 및 엔트로피 값을 각각 200kJ/kg 및 1.0kJ/kgK가 되도록 h_o, h_o 를 정하였다. 기액평형상태에서의 엔탈피 및 엔트로피의 값은 순수 물질의 포화상태에서의 건도(quality) 개념을 이용하여 계산한다. 건도는 전체물질성분비(total mole fraction)를 x_i 라고 하고 액상에서 1성분의 물질분비를 x_1 , 기상에서 1성분의 물질분비를 y_1 라 하면 건도 q 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$q = \frac{(x_1 - x_1)(y_1 M_1 + (1 - y_1) M_2)}{(y_1 - x_1)(x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2)} \quad (22)$$

여기서 M_1, M_2 는 각각 1성분, 2성분의 분자량을 나타낸다.

혼합냉매에 대한 엔탈피와 엔트로피는 물질의 압력-체적-온도의 관계를 나타내는 상태방정식과 물질의 비열 자료로부터 계산할 수 있다. 본 연구의 상태방정식을 이용하여 구한 엔탈피 및 엔트로피의 계산식은 다음과 같다.

$$h_m = h_{o,m} + RT^2 \beta' \frac{4v^2 - 2v\beta}{(v - \beta)^3} + aT\beta' \frac{v}{\beta(v^2 + 4\beta v - 4\beta^2)} - (a'T\beta - a\beta - aT\beta') \frac{1}{4\sqrt{2}\beta^2} \ln \frac{v + 2(1 - \sqrt{2})\beta}{v + 2(1 + \sqrt{2})\beta} + Pv - RT + \int_{T_0}^T C_{p,m}^\circ(T) dT \quad (23)$$

$$s_m = s_{o,m} - \frac{R\beta(4v - 3\beta)}{(v - \beta)^2} - RT\beta' \frac{4v^2 - 2v\beta}{(v - \beta)^3} - (a'\beta - a\beta') \frac{1}{4\sqrt{2}\beta^2} \ln \frac{v + 2(1 - \sqrt{2})\beta}{v + 2(1 + \sqrt{2})\beta} + R \sum_i x_i \ln \frac{v}{x_i RT} + \int_{T_0}^T \frac{C_{p,m}^\circ(T)}{T} dT \quad (24)$$

$$a' = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \frac{da_{ij}(T)}{dT} \quad (25)$$

$$\beta' = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \frac{d\beta_{ij}(T)}{dT} \quad (26)$$

여기서 $h_{o,m}$, $s_{o,m}$, $C_{p,m}^\circ(T)$ 은 식(19)에서 (21)에 나타낸 바와 같다.

이상과 같은 방법을 통하여 순수성분 냉매에 대한 상태방정식의 계수 값을 구하고 혼합법칙을 적용하기 위해 상호작용계수의 값을 혼합냉매의 기액평형 자료에서 구한 뒤, 이를 이용하여 엔탈피, 엔트로피 등의 값들을 계산할 수 있다.

3. 물성치 계산 결과 및 검토

본 절에서는 앞서 제시한 상태방정식의 정확도를 검증하기 위해 먼저 순수냉매에 대한 물성치 계산 결과를 비교 검토하고 이를 토대로 혼합냉매에 대한 실험자료, 즉 혼합냉매의 기상액상 평형자료를 이용하여 구한 혼합냉매의 상호작용계수 및 기액평형상태에 관해 고찰한 뒤 이를 이용하여 계산한 혼합냉매의 열역학적 물성치에 관해 검토한다.

3.1 순수 냉매에 대한 계산 결과

열역학적 물성을 계산하기 위한 상태방정식을 혼합냉매에 대하여 적용하기 이전에 순수냉매에 대해 적용하여 그 정확도를 고찰할 필요가 있다. 앞 절에서의 방법을 이용하여 계산한 포화압력 및 이때의 포화액의 비체적, 포화기체의 비체적을 ASHRAE자료⁽¹³⁾와 비교하여 Fig. 2에서 Fig. 4에 나타내었다. Fig.2(a)에는 냉매에 포함된 탄소수가 하나인 메탄계열 냉매에 대한 포화압력 편차를 표시하였고, Fig. 2(b)에는 에탄계열 냉매 및 RC318

(C_4R_8)에 대한 포화압력 편차를 보였는데, 임계점 부근까지 계산한 절대 편차 평균은 0.70%이다. 여기서 압력편차는 다음과 같이 기준 자료와 비교하여 정의한 양이다.

$$\epsilon = \frac{P_{cal} - P_{ref}}{P_{ref}} \quad (27)$$

하첨자 *ref*는 ASHRAE 자료를 나타내며, *cal*은 본 연구의 상태방정식으로 추산한 값을 나타낸다. 저온으로 갈수록 압력편차는 커지는 경향을 보이는데, 이는 기존 자료가 주어진 온도범위내에서 상태방정식의 계수를 결정했기 때문에 저온 쪽에서의 압력편차는 커지게 된다. 임계온도에 가까워질수록 압력 편차가 커지는 것은 임계온도에 가까워지면 퓨가시티가 같다는 열역학적 구속조건을 맞추면서 계산한 포화압력의 값이 기준자료와의 편차가 상대적으로 커지기 때문이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 편차가 완전히 무작위(random)로 나타나지 않고 어느정도 체계적인 분포를 갖는 것은 van der Waals 형태의 상태식과 상관관계식에 의한 자료를 사용할 때 나타나는 불가피한 현상이다.

Fig. 3에는 상태방정식으로 계산한 포화액의 비

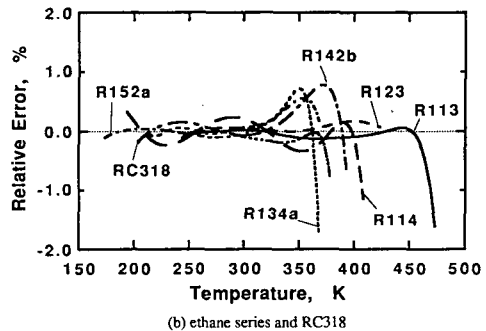
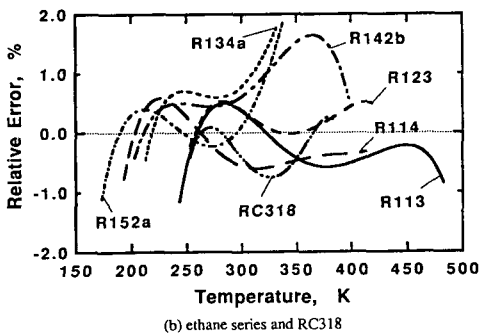
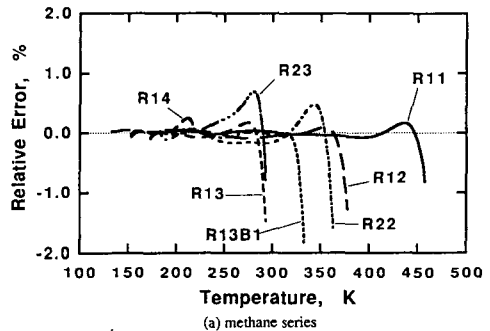
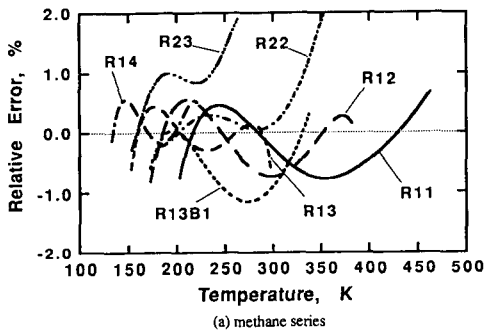


Fig. 2 Deviation of estimated vapor pressure from ASHRAE data

Fig. 3 Deviation of estimated specific volume of saturated liquid from ASHRAE data

체적을 기존의 ASHRAE 자료와 비교하여 상대편차를 나타내었다. 상대편차는 다음과 같은 방법으로 정의하였다.

$$\varepsilon = \frac{V_{cal} - V_{ref}}{V_{ref}} \quad (28)$$

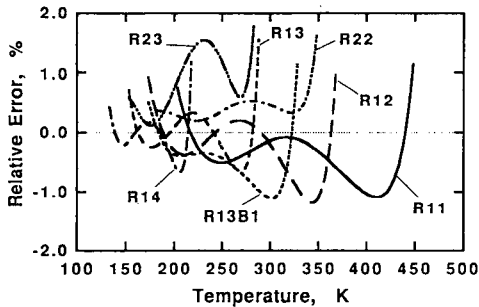
포화액의 비체적의 값이 변화하는데 따른 압력편차는 매우 크게 되므로 식 (5)과 같은 조건하에서 계산을 수행하면 포화액의 비체적에 대한 비중이 매우 높아져 이에 대한 편차는 매우 줄어들게 된다. 이는 물질의 압력-체적 선도에서 액체상태의 등온선의 기울기가 매우 급격한 것과 상응한다. 임계점 부근으로 갈수록 비체적 편차는 매우 커지며, 포화액의 비체적 편차는 임계온도 부근까지 계산했을 때 0.16% 정도이다.

Fig. 4에는 포화기체의 비체적을 기존의 자료와 비교하여 나타내었는데, 상대편차는 식 (28)의 정의와 동일하다. 포화기체의 비체적 값은 압력변화에 민감하므로 압력에 대한 편차가 커지면 포화기체에 대한 비체적 값은 압력변화에 민감하므로 압력에 대한 편차가 커지면 포화기체에 대한 비체적 편차

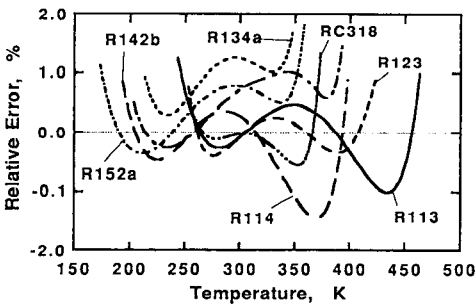
도 커지는 경향을 보인다. 포화기체의 비체적 편차는 임계온도 부근까지 계산했을 때 0.58% 정도로 나타났다.

Fig. 5에는 온도에 따른 포화기체의 포화액의 엔탈피차 h_{fg} 를 보였는데 압력이나 비체적의 편차보다는 평균 편차가 크게 나타나며, 이는 엔탈피를 계산할 때 앞에서 구한 압력 및 체적의 값이 이용되므로 이에 대한 오차가 누적되기 때문이다. 엔탈피차에 대한 편차도 저온 쪽으로 갈수록, 임계점으로 갈수록 커지는 경향을 보인다. h_{fg} 에 대한 절대편차의 평균은 임계온도 부근까지 계산했을 때 약 1.6%로 나타났다. s_{fg} 에 대한 편차는 h_{fg} 에 대한 편차와 동일하게 나타난다.

Table 3에는 본 연구에서 열역학적 구속조건을 적용한 온도범위에 대하여 포화 증기압, 포화액의 비체적, 포화기체의 비체적 및 포화기체와 포화액체의 엔탈피 차이를 ASHRAE 자료와 비교하여 절대평균오차와 제곱평균오차로 나타내었다. Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 식 (5)와 같은 양을 최소화하는 조건하에서 Carnahan-Starling-De Santis 상태방정식과의 물성편차를 고찰하면 본

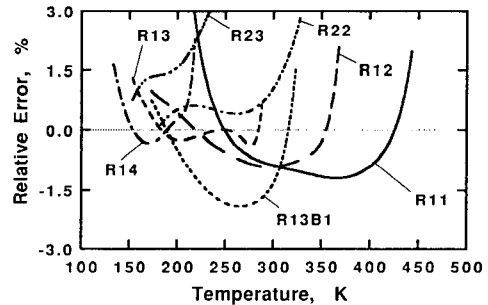


(a) methane series

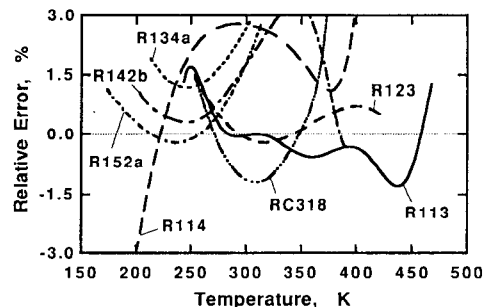


(b) ethane series and RC318

Fig. 4 Deviation of estimated specific volume of saturated vapor from ASHRAE data



(a) methane series



(b) ethane series and RC318

Fig. 5 Deviation of estimated latent heat from ASHRAE data

Table 3 Comparison of relative errors of the equatation of state in this study with Carnahan-Starling-De Santis equation of State

Ref.	Eq.of state	Average absolute errors				Root mean square errors				Temp. Range(°C)
		p	ν_f	ν_g	h_{fg}	p	ν_f	ν_g	h_{fg}	
R11	Present	0.544	0.083	0.539	1.386	0.623	0.157	0.660	1.993	-70~180
R11	CSD eq.	0.524	0.113	0.304	1.529	0.654	0.196	0.421	2.341	-70~180
R113	Present	0.611	0.113	0.640	0.736	0.706	0.195	0.803	0.991	-30~200
R113	CSD eq.	0.563	0.164	0.497	0.884	0.675	0.262	0.603	1.301	-30~135
R114	Present	0.716	0.234	0.707	2.520	0.832	0.286	0.900	2.833	-80~135
R114	CSD eq.	0.583	0.257	0.520	2.929	0.717	0.367	0.669	3.393	-80~135
R12	Present	0.704	0.064	0.572	1.053	0.831	0.080	0.750	1.527	-100~100
R12	CSD eq.	0.651	0.086	0.420	1.254	0.833	0.136	0.526	2.131	-100~100
R123	Present	0.220	0.053	0.257	0.458	0.269	0.065	0.350	0.586	-20~145
R123	CSD eq.	0.285	0.053	0.318	0.780	0.387	0.069	0.448	1.046	-20~145
R13	Present	0.470	0.141	0.480	0.672	0.558	0.237	0.592	0.854	-120~20
R13	CSD eq.	0.488	0.168	0.383	1.014	0.639	0.292	0.460	1.429	-120~20
R134a	Present	1.126	0.316	0.972	2.675	1.323	0.521	1.250	3.060	-60~80
R134a	CSD eq.	1.327	0.262	1.041	3.277	1.618	0.464	1.326	4.031	-60~80
R13B1	Present	0.694	0.195	0.573	1.309	0.855	0.259	0.667	1.521	-100~60
R13B1	CSD eq.	0.538	0.225	0.573	1.299	0.649	0.366	0.621	1.625	-100~60
R14	Present	0.394	0.096	0.328	1.042	0.491	0.137	0.414	1.507	-140~55
R14	CSD eq.	0.445	0.097	0.308	1.389	0.651	0.198	0.384	2.157	-140~55
R142b	Present	0.792	0.227	0.616	1.523	0.939	0.340	0.740	1.919	-70~120
R142b	CSD eq.	1.004	0.264	0.706	1.935	1.213	0.412	0.836	2.407	-70~120
R152a	Present	0.884	0.141	0.712	2.518	1.456	0.217	1.330	4.601	-100~85
R152a	CSD eq.	1.004	0.264	0.706	1.935	1.213	0.412	0.836	2.407	-70~120
R22	Present	0.711	0.183	0.416	1.844	1.099	0.407	0.495	3.156	-90~85
R23	CSD eq.	1.407	0.224	1.045	3.684	1.873	0.499	1.333	4.718	-120~10
RC318	Present	0.471	0.121	0.361	1.400	0.567	0.185	0.453	1.763	-20~105
RC318	CSD eq.	0.456	0.133	0.281	1.555	0.617	0.252	0.351	2.216	-20~105

$$\text{Average absolute error (\%)} = \frac{1}{N} \sum_i^n \left| \frac{x_i - x_{i,ref}}{x_{i,ref}} \right|, \quad \text{Root mean square error (\%)} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^n \left(\frac{x_i - x_{i,ref}}{x_{i,ref}} \right)^2}$$

연구에서 택한 상태방정식으로 예측한 물성의 편차가 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

3.2 혼합냉매에 대한 기액평형

혼합냉매에 대하여 동일한 형태의 상태방정식을 적용하기 위해서는 상태방정식 내에 혼합된 계수의 값을 혼합냉매에 대하여 결정하여야 한다. 이를 위해서 계수들에 대한 혼합법칙이 필요한데 본 연구

에서 혼합법칙을 적용하여야 하는 계수는 a , b 2개이다.

혼합법칙은 식 (8)에서 (11)에 표시한 바와 같으며, 이러한 혼합법칙을 이용하기 위해서는 식(10)에 표시된 k_{12} 의 값을 결정해야 한다. 일반적으로 상호작용계수 k_{12} 는 온도, 압력, 성분비에 무관한 상수로 취급하며 2성분 혼합물의 기액평형 자료로부터 구할 수 있다. 즉, 기상, 액상 평형상태에서

Table 4 Binary interaction coefficients for the refrigerant mixtures in this study

Ref.mixture	Data point	$\Delta\mu(\text{Debye})^{(1)}$	$\Delta(\mu/b_c)$	k_{12}	Reference
R14/R23	28	1.65(0.0/1.65)	2211.26	0.0897	(18)
R23/R12	8	1.04(1.65/0.51)	1455.22	0.0887	(18)
R13/R12	16	0.01(0.50/0.51)	4.46	0.0276	(19)
R13/R11	26	0.05(0.50/0.45)	103.42	0.0887	(18)
R23B1/R22	12	0.77(0.65/1.42)	662.67	0.0349	(18)
R13B1/R152a	16	1.62(1.65/2.27)	844.74	0.0671	(4)
R13B1/R114	46	0.15(0.65/0.50)	512.13	0.0054	(21)
R22/R142b	9	0.72(1.42/2.14)	449.27	-0.0053	(9)
R22/RC318	6	1.42(1.42/0.0)	1943.13	0.0412	(18)
R22/R114	47	0.92(1.42/0.50)	1174.80	0.0223	(11)
R22/R113	9	0.89(1.42/0.53 ^{[2])}	1146.44	0.0139	(9)
R12/RC318	6	0.51(0.51/0.0)	756.04	0.0436	(18)
R12/R114	39	0.01(0.51/0.50)	12.29	-0.0011	(11)
R21/R11	18	0.06(0.51/0.45)	98.96	0.0057	(18)

[1] Data form ref.(17)

[2] Estimated value

는 온도, 압력 및 기상과 액상에서의 성분비의 관계가 주어지는데, 주어진 온도 및 액상의 성분비에 대하여 기액평형상태에서의 포화압력과 기상 성분비를 구한뒤 계산된 압력과 실험으로 구한 압력간의 편차를 최소화하도록 k_{12} 값을 결정할 수 있다.

이렇게 결정된 k_{12} 값은 Table 4에 나타낸 바와 같으며, k_{12} 값을 이용하여 기액 평형상태를 표시하였는데 주어진 실험 자료와 비교적 잘 일치하며, 압력의 평균 편차는 1% 이내로 나타났다.

상호작용계수 k_{12} 의 값을 온도, 성분비에 무관한 상수로 취급할 때 두 순수물질의 쌍극자모멘트(dipole moment) μ 및 식(7)로 계산한 임계점에서의 b 값을 기준으로 각각의 혼합 냉매를 이루는 단일 성분 냉매에 대한 쌍극자모멘트 μ 값의 차이, μ/b_c 값의 차이 그리고 k_{12} 값을 Table 4에 나타내었다.

3.3 혼합냉매의 대한 열역학적 물성치

본 연구에서 택한 상태방정식을 확장하여 혼합냉매에 대한 열역학적 물성치를 계산하였다. 앞서 언급한 상호작용계수와 혼합법칙을 이용하여 상태방정식의 계수를 결정하고 이를 기준으로 열역학적 구속조건을 맞추면서 혼합냉매에 대한 엔탈피, 엔트로피 등을 계산하였다. 이는 열역학적 사이클의 설계시에 매우 중요한 값들이며 사이클의 해석에

필요한 양이다. 혼합물에 대한 기액평형 상태에서의 물성은 건도의 개념을 도입하여 물성을 계산하였다. 건도는 식(22)에서 정의된 바와 같다. 이때 기액평형 상태에서의 엔탈피 및 엔트로피는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$h = (1-q)h_l + qh_v \quad (29)$$

$$s = (1-q)s_l + qs_v \quad (30)$$

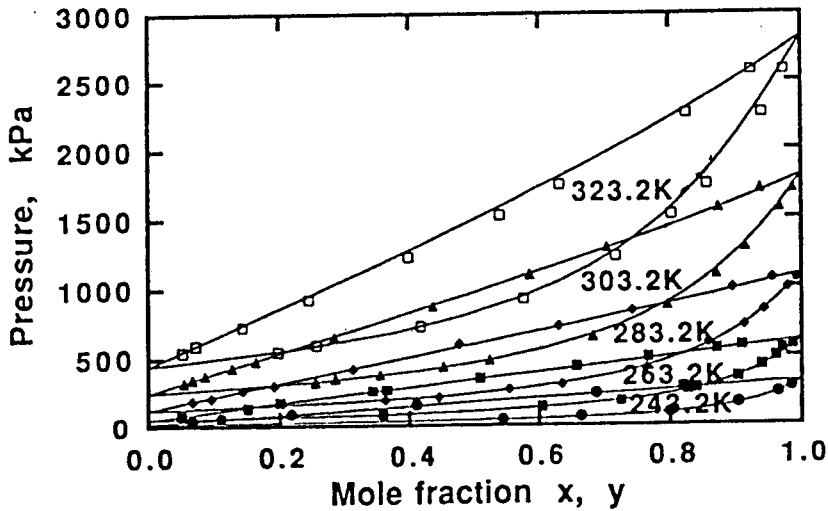
여기서 h_l, s_l 은 기액평형상태에서 액상의 엔탈피 및 엔트로피를 말하며 h_v, s_v 는 기액평형상태에서 기상의 엔탈피 및 엔트로피를 의미한다.

과열증기 영역과 압축액 영역에 대해서는 온도, 압력을 독립변수로 하여 물성을 계산하였다. Fig. 7과 Fig. 8에는 R22/R142b 혼합냉매에 대한 대한 압력-엔탈피 선도 및 온도-엔트로피 선도를 나타내었는데 본 연구에서는 편의상 질량비로 50:50인 경우에 대하여 구성하였다. Fig. 9에는 R22/R114에 대한 압력-엔탈피 선도를, Fig. 10에는 R22/R114에 대한 온도-엔트로피 선도를 나타내었고, Fig. 11과 Fig. 12에는 R13B1/R152a에 대한 압력-엔탈피 선도 및 온도-엔트로피 선도를 각각 나타내었다. 임계점 부근에서는 동일한 상태방정식을 이용한 상태점 예측이 불가능하므로 물성치들을 표시하지 않았으나 혼합냉매를 이용하는 냉동 및 열펌프 사이클의 작동범위(임계점 이하)에서는 그 적

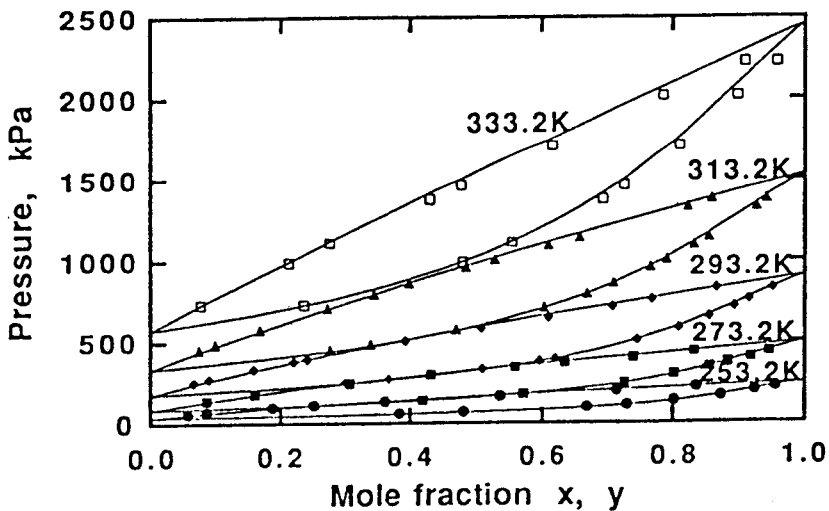
용이 가능하다. 혼합비가 다른 경우에도 본 연구의 방법을 도입하여 계산할 수 있다. 압력-엔탈피 선도 및 온도-엔트로피 선도를 이용하면 냉동 및 열펌프 사이클에서 요구되는 냉난방용량 및 소요 압축일 등을 구할 수 있으며, 압축기 설계에 필요한 기초 자료들을 구할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 두 가지의 단일성분 냉매를 혼합한 혼합냉매에 대하여 열역학적 물성치를 보다 정확하게 계산하기 위한 상태방정식을 제시하였다.



(a) R13B1/R114 mixture



(b) R22/R114 mixture

Fig. 6 Vapor liquid equilibrium for several refrigerant mixtures

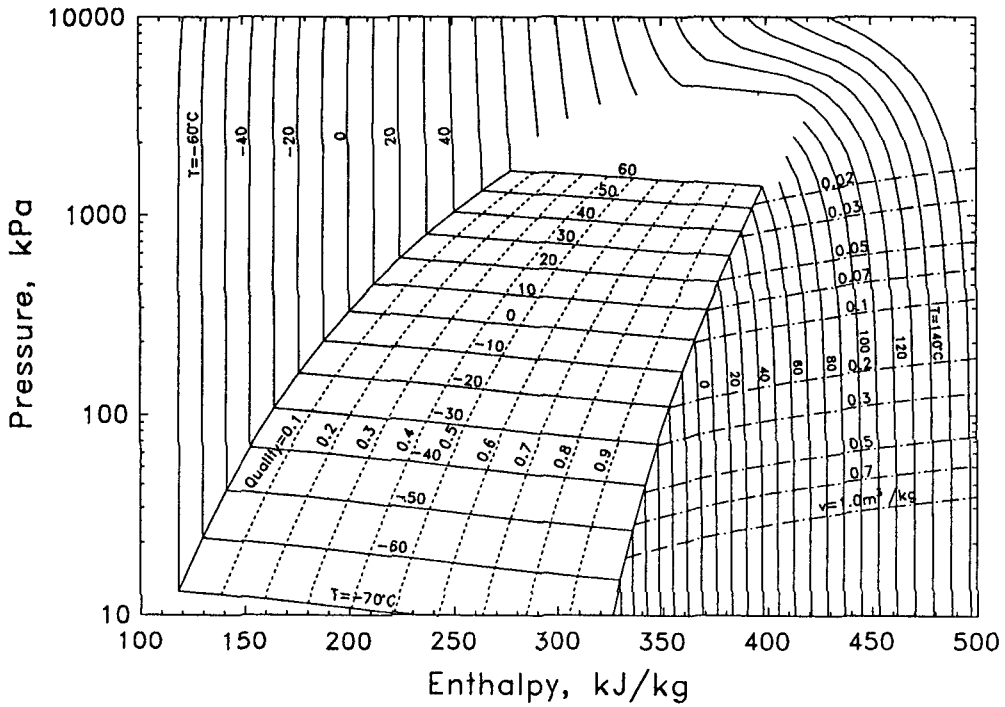


Fig. 7 Pressure-enthalpy diagram for the refrigerant mixture R22/R142b(50 : 50 mass fraction)

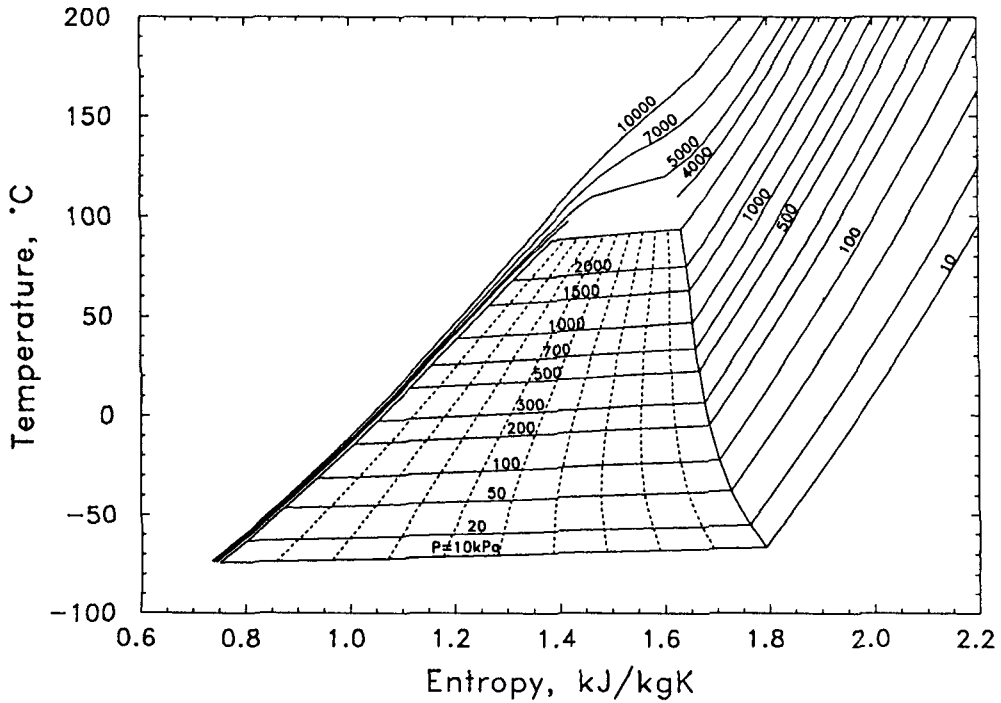


Fig. 8 Temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R22/R142b(50 : 50 mass fraction)

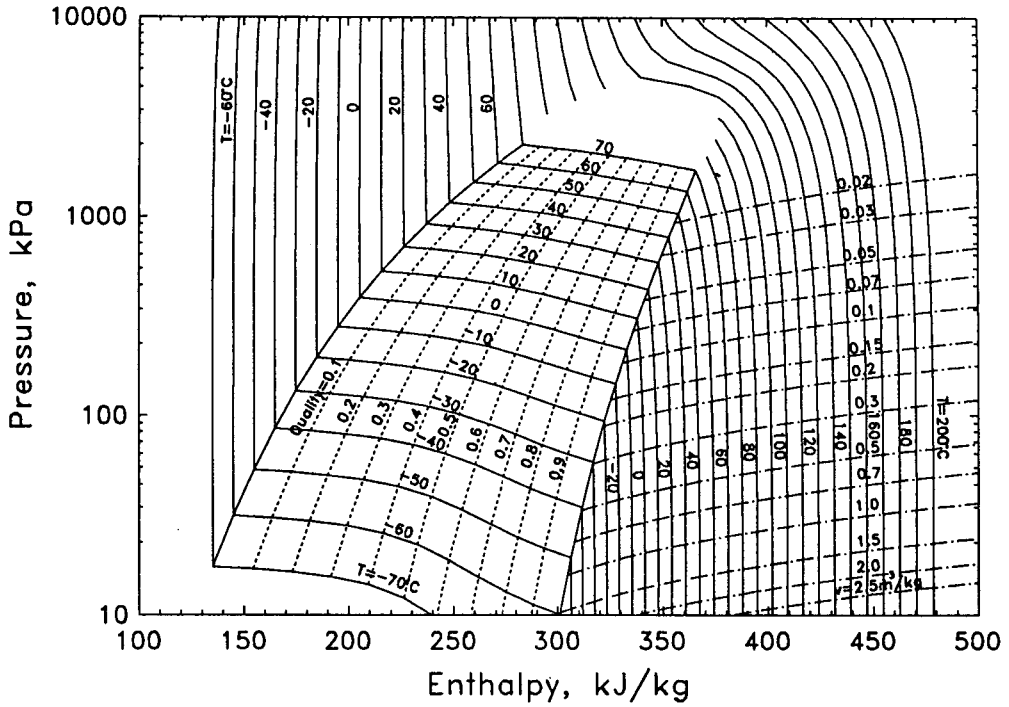


Fig. 9 Pressure-enthalpy diagram for the refrigerant mixture R22/R114(50 : 50 mass fraction)

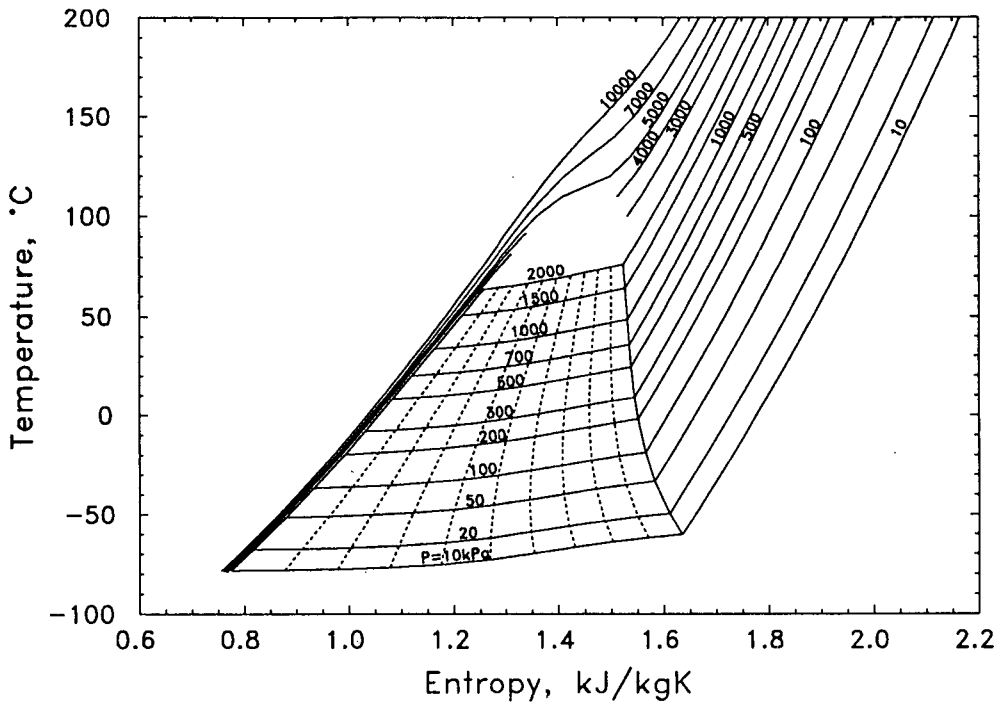


Fig. 10 Temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R22/R114(50 : 50 mass fraction)

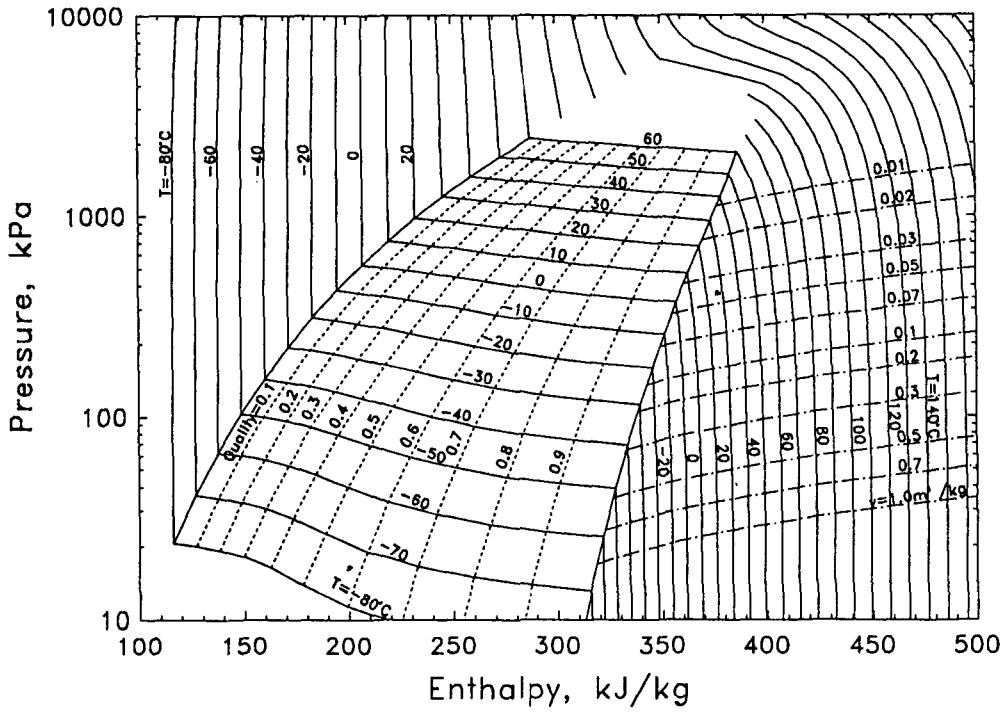


Fig. 11 Pressure-enthalpy diagram for the refrigerant mixture R13B1/R152a(50 : 50 mass fraction)

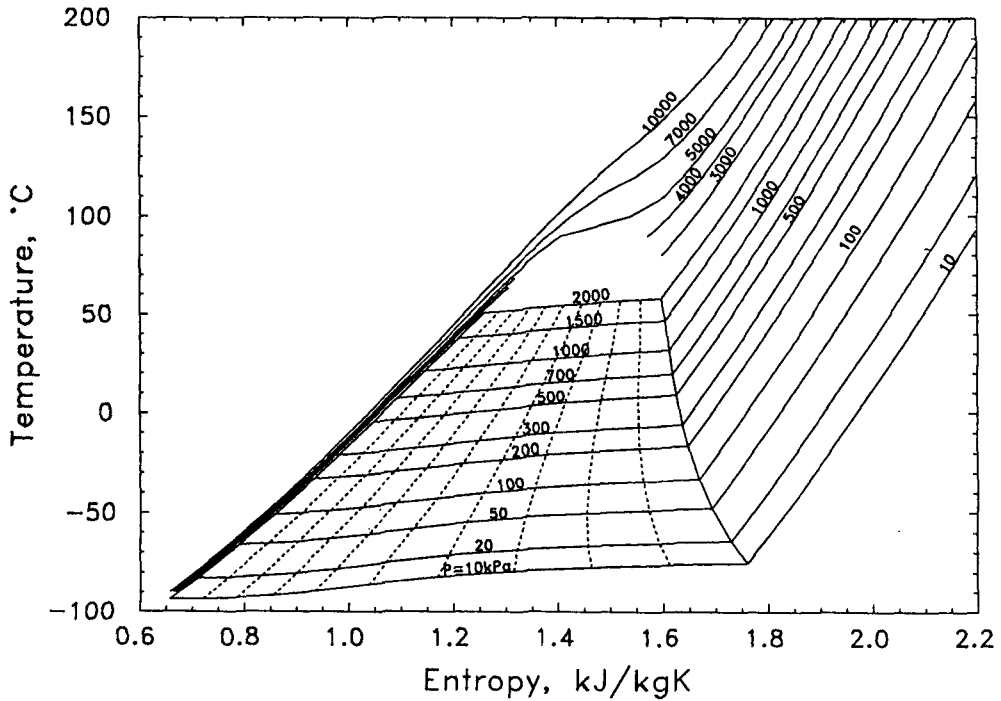


Fig. 12 Temperature-entropy diagram for the refrigerant mixture R13B1/R152a(50 : 50 mass fraction)

혼합냉매를 구성하는 단일성분 냉매에 대한 열역학적 물성치를 정확하게 추산하기 위하여 수정된 Carnahan-Starling 상태방정식을 적용하고 단일 성분 냉매에 대한 물성치를 기준이 되는 ASHRAE 자료와 비교하여 나타내었다. 본 연구에서는 단일 성분의 냉매로서 R14, R23, R13, R13B1, R22, R12, R134a, R152a, R142b, RC318, R14, R11, R123 및 R113을 택하였는데, 본 연구에서 선정된 상태방정식을 기존의 혼합 냉매 연구에서 이용되어온 상태방정식에 비해 기준자료와의 편차가 상대적으로 줄어드는 것을 보였다. 임계온도 부근까지 계산한 평균 포화압력 편차는 0.70%, 포화액의 비체적 편차는 0.15%, 포화기체의 비체적 편차는 0.58%, 그리고 잠열의 평균편차는 약 1.6% 정도로 나타났다.

혼합냉매로서는 기상-액상 평형자료가 알려진 R14/R23, R23/R12, R13/R12, R13/R11, R13B1/R22, R13B1/R12, R13B1/R152a, R13B1/R114, R22/R22/142b, R22/RC318, R22/R114, R22/R113, R22/RC318, R12/RC318, R12/R114 및 R12/R11을 연구대상 혼합냉매로 택하였고 본 연구의 상태방정식과 혼합법칙을 이용하여, 혼합냉매에 적용할 수 있도록 확장하였다. 혼합냉매에 대한 상호작용계수를 구하여 혼합냉매에 대한 기상-액상 평형자료를 비교적 정확하게 예측하였고, 이 때 압력에 대한 평균 편차는 1% 정도로 계산되었다. 이들 자료를 이용하여 혼합냉매에 대한 압력-엔탈피 선도 및 온도-엔트로피 선도를 구성하였는데 이는 혼합냉매를 이용한 냉동 및 열펌프 사이클의 설계 및 해석에 유용하게 이용될 수 있다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원에 의한 연구의 일부이며, 이에 감사하는 바이다. 본 논문의 관계식은 PC용 프로그램으로 준비되어 관련 사용자에게 요청시 공급할 수 있다.

참고문헌

- (1) Kruse, H. and Hesse, U., 1989, "Possible Substitutes for Fully Halogenated Chlorofluorocarbons Using Fluids Already Marketed," *Int. J. Refrig.*, Vol. 11, pp.276~283.
- (2) Watanabe, K., 1989, "A Challenge to the CFC Problems-Thermophysical Properties of Promising Alternatives," *The Second Asian Thermophysical Properties Conf.*, pp. 45~55.
- (3) JAR, 1990, *Thermophysical Properties of Environmentally Acceptable Fluorocarbons, HFC-134a and HCFC-123*, Japanese Association of Refrigeration.
- (4) Connon, H.A. and Drew, D.W., 1983, "Estimation and Application of Thermodynamic Properties for a Non-azeotropic Refrigerant Mixture," *Int. J. Refrig.*, Vol. 6, pp. 203~208.
- (5) Gallagher, J.S., McLinden, M.O. and Morrison, G., 1988, "Thermodynamic Diagrams for Refrigerant Mixtures," *ASHRAE Trans.*, Vol. 94, pp. 2119~2136.
- (6) Ro, S. T., Kim, M.S., Kim, T.S. and Cho, K. S., 1990, "Estimation of Thermodynamic Properties of Non-azeotropic Refrigerant Mixtures and Application to the Heat Pump System", *Proceedings of the 1990 USNC/IIR-Purdue Refrigeration Conference & ASHRAE-Purdue CFC Conference*, Purdue University, IN, U.S.A., pp. 404~413.
- (7) 김민수, 김동섭, 노승탁, 김옥중, 윤재호, 1990 "혼합냉매의 열역학적 물성치 추산에 관한 연구", *대한기계학회 논문집*, 제14권, 제5호, pp. 1337~1348.
- (8) Asselineau, L., Bogdanic, G. and Vidal, J., 1978, "Calculation of Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibria of Refrigerants", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 33, pp. 1269~1276.
- (9) Valtz, A., Laugier, S. and Richon, D., 1986, "Bubble Pressures and Saturated Liquid Molar Volumes of R22-R114, R113, R142b Binary Mixtures: Experimental Data and Modelling," *Int. J. Refrig.*, Vol. 9, pp. 282~289.
- (10) Domanski, P.A. and Didion, D.A., 1985, "Equation of State-Based Thermodynamic Charts for Nonazeotropic Refrigerant Mixtures," *ASHRAE Trans.*, Vol. 95, pp. 250~259.
- (11) Fukuzato, R., Tomisaka, Y., Arai, K. and Saito, S., 1983, "The Prediction of Binary Vapor-Liquid Equilibrium For Fluorocarbon Mixtures by Use of a Modified BWR Equation of State," *J. of Chem. Eng. of Japan*, Vol. 16, pp. 147~149.

- (12) Kruse, H. Gerdsmeyer, K.-D., Küver, M. and Amemann, M., 1989, "Measurements and Calculations of Thermodynamic Data for the Binary Refrigerant Mixture R22/R114," *Int. J. Refrig.*, Vol. 12, pp. 62~70.
- (13) Stewart, R.B., Jacobsen, R. T. and Penoncello, S.G., 1986, ASHRAE Thermodynamic Properties of Refrigerants, ASHRAE.
- (14) De Santis, R., Gironi, F. and Manelli, L., 1976, "Vapor Liquid Equilibrium from a Hard-Sphere Equation of State," *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, Vol. 15, pp. 183~189.
- (15) Carnahan, N.F. and Starling, K.E., 1969, "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres," *J. Chem.Phys.*, Vol. 51, pp. 635~636.
- (16) 노승탁, 1986, 최신 공업역역학, 문운당.
- (17) Weast, R. C. and Astle, M. J. ed., 1979, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th ed., CRC Press.
- (18) Comporese, R., Bigolaro, G. and Murasckin, A., 1985, "Interaction Parameter, k_{12} , for Non-azeotropic Refrigerant Mixtures," *Int. J. Refrig.*, Vol. 8, pp. 270~274.
- (19) Mollerup, J. and Fredenslund, A., 1976, "Vapor-Liquid Equilibria in the Freon 12-Freon 13 System," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 21, pp. 299~301.
- (20) Wright, E.G., 1985, "Prediction of Refrigerant Ternary Mixture Properties Using the Redlich-Kwong-Soave Equation of State," ASHRAE Technical Data Bulletin, Advances in Non-azeotropic Mixture Refrigerants for Heat Pumps, pp. 37~51.
- (21) Küver, M and Kruse, H, 1986, "The Application of Refrigerant Mixtures in Two Temperature Refrigerators", I.I.F.-I.I.R. -Commissions B1, B2, E1, E2, Purdue, U.S.A., pp. 47~53.